

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082492 A1

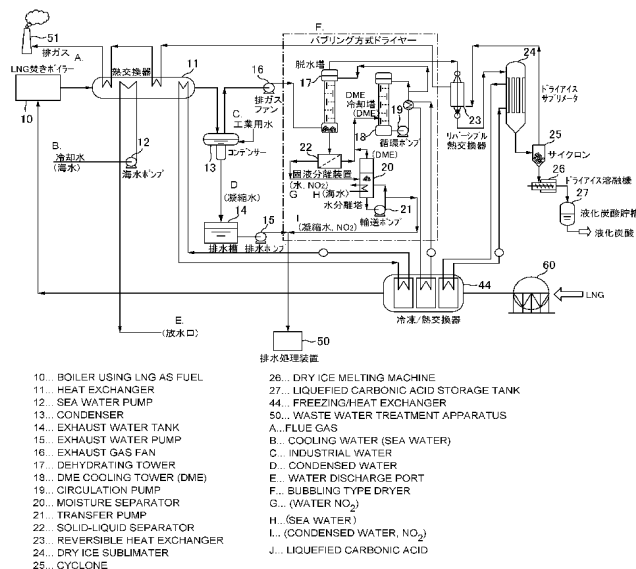
(51) 国際特許分類: B01D 53/56, 53/26
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003450
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 2 日 (02.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-057605 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 Hiroshima (JP). 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野 義男 (HIRANO, Yoshio) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 引野 健治 (HIKINO, Kenji) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 角谷 貢 (KAKUTANI, Mitsugu) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 清木 義夫 (SEIKI, Yosio) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 常岡 晋 (TSUNEOKA, Susumu) [JP/JP]; 〒8508610 長崎県長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内 Nagasaki (JP).
(74) 代理人: 一色国際特許業務法人 (ISSHIKI & CO.); 〒1050004 東京都港区新橋 2 丁目 1 2 番 7 号 労金新橋ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR REMOVING MOISTURE AND HARMFUL GAS COMPONENT FROM EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法及びシステム



(57) Abstract: A method for removing moisture and a harmful gas component from an exhaust gas, which comprises allowing an exhaust gas discharged from a boiler using LNG as a fuel to pass through a cooling medium being held in a dedrying tower to thereby cool the exhaust gas to a temperature, at which carbon dioxide is not solidified and moisture and nitrogen oxides are solidified, and solidify and separate the moisture and the nitrogen oxides contained in the above exhaust gas from the above exhaust gas, introducing the above solidified moisture and nitrogen oxides to a solid-liquid separator, to separate the above moisture or the above nitrogen oxides from the above cooling medium, holding the cooling medium in a cooling tower to cool the medium, and then charging the medium again in the above dedrying tower, to thereby circulate the above cooling medium.

[続葉有]



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: LNG 焚きボイラから排出される排ガスを脱水塔に収容された冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが水分及び窒素酸化物を固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる水分及び窒素酸化物を固化させて前記排ガスから分離し、固化した前記水分及び前記窒素酸化物を固液分離装置に導入することにより前記水分もしくは前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離し、前記冷却媒体を冷却塔に収容することにより冷却した後、再び前記脱水塔に収容することにより前記冷却媒体を循環させるようにする。

明 細 書

排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法及びシステム 技術分野

[0001] 本発明は、排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法及びシステムに関する。

背景技術

[0002] 発電所や化学プラント等における、LNG 焚きボイラ等から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物は、例えば、脱硝触媒による脱硝処理装置等を用いて分離・除去されている。また、より効率の高い有害ガス成分の分離・除去方法として、活性炭を用いる、いわゆる物理吸着法が知られている。

[0003] 他方、昨今では大気中の二酸化炭素量が増加し、温室効果と呼ばれている大気温度の上昇との関係が問題となってきている。二酸化炭素発生量の増加の原因は、化石燃料の燃焼により生ずるものが大半である。このため、発電所や化学プラント等においては、環境面から、排ガス中に含まれる二酸化炭素をなるべく大気中に排出させないようにすることが求められている。

特許文献1:特開2000-317302号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] このように、LNG 焚きボイラ等から排出される排ガスの処理に関しては、窒素酸化物等の有害ガス成分を効率よく除去するとともに、二酸化炭素についても効率よく回収する必要がある、有害ガス成分の除去と二酸化炭素の回収とを一連の処理として効率よく連続的に行うための仕組みが必要とされている。

[0005] この発明はこのような背景に鑑みてなされたもので、LNG 焚きボイラ等から排出される排ガスに含まれる水分及び有害ガス成分を効率よく除去することができる、排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法及びシステムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の請求項1にかかる発明は、LNG 焚きボイラから排出される排ガスを脱水塔に收容された冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが水分及び窒素酸化物を固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる水分及び窒素酸化物を固化させて前記排ガスから分離するプロセスと、固化した前記水分及び前記窒素酸化物を固液分離装置に導入することにより前記水分もしくは前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離するプロセスと、前記冷却媒体を冷却塔に收容することにより冷却した後、再び前記脱水塔に收容することにより前記冷却媒体を循環させるプロセスと、を含むこととする。

[0007] この発明によれば、LNG 焚きボイラから排出される排ガスを脱水塔に收容される冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが水分及び窒素酸化物を固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる水分及び窒素酸化物を固化させて前記排ガスから分離する。これにより排ガスから水分及び窒素酸化物を効率よく除去することができる。また、固化した前記水分及び前記窒素酸化物を固液分離装置に導入することにより、前記水分もしくは前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する。これにより冷却媒体を効率よく回収することができる。また、前記冷却媒体を冷却塔に導入することにより冷却した後、再び前記脱水塔に收容することにより前記冷却媒体を循環させて用いている。このため、冷却媒体を有効に利用することができる。

[0008] 本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、前記冷却媒体を分離した後の前記水分及び前記窒素酸化物を分離塔に導入し、前記水分及び前記窒素酸化物を昇温することにより前記水分及び前記窒素酸化物を液化させるプロセスを含むこととする。

このように前記冷却媒体を分離した後の前記水分及び前記窒素酸化物を液化させることにより、水分及び窒素酸化物の取扱い性が向上する。

[0009] 本発明の請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、前記分離塔で回収される前記冷却媒体を前記冷却塔に導入するプロセスを含むこととする。

このように分離塔においても冷却媒体を回収することで、冷却媒体を有効に利用す

ることができる。

- [0010] 本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1〜3のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

上記冷却媒体としては、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するために、有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また、冷却媒体によって効率よく有害ガス成分を液化または固化させるべく、冷却媒体としては、有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが求められる。ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンは、いずれもこのような条件を満たしている。

- [0011] 本発明の請求項5に記載の発明は、請求項1〜4のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により、前記冷却媒体の冷却を行うプロセスを含むこととする。

このようにLNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して冷却を行うことで、冷却のためのエネルギーが節約される。

- [0012] 本発明の請求項6に記載の発明は、LNG焚きボイラから排出される排ガスを脱水塔に収容された冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが水分及び窒素酸化物を固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる水分及び窒素酸化物を固化させて前記排ガスから分離する装置と、固化した前記水分及び前記窒素酸化物を固液分離装置に導入することにより、前記水分もしくは前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する装置と、前記冷却媒体を冷却塔に収容することにより冷却した後、再び前記脱水塔に収容することにより前記冷却媒体を循環させる装置と、を含むこととする。

- [0013] 本発明の請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、前記冷却媒体を分離した後の前記水分及び前記窒素酸化物を分離塔に導入して昇温することにより前記水分及び前記窒素酸化物を液化させる装置を含むこととする。

- [0014] 本発明の請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、前記分離塔において回収される前記冷却媒体を前記冷却塔に導入する装置を含むこととする。
- [0015] 本発明の請求項9に記載の発明は、請求項6〜8のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。
- [0016] 本発明の請求項10に記載の発明は、請求項6〜9のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により前記冷却媒体の冷却を行う装置を含むこととする。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明の一実施例による排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。
- [図2A]本発明の一実施例による二酸化硫黄濃度が80ppmの模擬ガスをDME中に流通させた場合における模擬ガス中二酸化硫黄の濃度変化の測定結果を示す図である。
- [図2B]本発明の一実施形態による二酸化硫黄、一酸化窒素についての冷却媒体への溶解量の測定に用いた装置の構成を示す図である。
- [図2C]本発明の一実施形態による模擬排ガスの組成を示す図である。
- [図2D]本発明の一実施形態による二酸化硫黄、一酸化窒素についての冷却媒体への溶解量の測定結果を示す図である。
- [図2E]本発明の一実施形態による模擬ガスの温度に対する二酸化炭素の回収率の測定に用いたドライアイスサブリメータ24の構成を示す図である。
- [図2F]本発明の一実施形態による図2Eにおける矢印Aで示す方向から見たドライアイスサブリメータ24の側面図である。
- [図2G]本発明の一実施形態による模擬ガスの温度に対する二酸化炭素の回収率の測定結果を示す図である。

符号の説明

- [0018] 10 排ガス発生源／11 熱交換器

- 13 凝縮器(コンデンサ)／14 排水槽
- 17 脱水塔／18 DME冷却塔
- 20 DME分離塔／22 固液分離装置
- 23 リバーシブル熱交換器／24 ドライアイスサブリメータ
- 25 サイクロン／26 ドライアイス溶融機
- 27 液化炭酸貯槽／44 冷凍／熱交換器
- 50 排水処理装置／51 煙突

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明にかかる排ガスの処理システム(以下、排ガス処理システムと称する)の好適な実施形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。
- [0020] 図1に本実施例の排ガス処理システムの概略的な構成を示している。本実施例の排ガス処理システムは、発電所や化学プラント等における、LNG 焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するための仕組みを提供するものである。
- [0021] 本実施例の排ガス処理システムでは、まず前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮器(コンデンサ)13に收容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に、第1のプロセスとして、室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物を液化または固化させて、これらを排ガスから分離する。そして、第2のプロセスとして、水分、窒素酸化物を分離した前記排ガスを、ドライアイスサブリメータ24において前記第1の温度よりもさらに低い第2の温度に冷却することにより、前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する。
- [0022] ここで上記第1のプロセスにおいて分離された、上記有害ガス成分には、上記冷却媒体が混在しており、排ガスの処理システムを効率よく運用するためには上記冷却媒体は循環させて有効に利用することが好ましい。そこで本実施例では、冷却媒体及び有害ガス成分の気化温度差を利用する蒸発法により、有害ガス成分から冷却媒

体を分離して回収し、回収した冷却媒体を再び冷却媒体として用いるようにしている。なお、蒸発法では加熱のためのエネルギーが必要であるが、冷却媒体として沸点の低いものを採用することにより、前記のエネルギーを低減させることができる。

[0023] 排ガスに含まれる二酸化炭素を第2のプロセスにおいて効率よく回収するためには、水分や有害ガス成分を液化もしくは固化させる際に、二酸化炭素が液化又は固化してしまわないようにすることが必要である。ここでLNG焚きボイラの排ガス中の二酸化炭素は、所定の温度以下で固化してドライアイスとなる。そこで、二酸化炭素を固化させてしまわないようにするために、脱水塔17の出口におけるガス温度は上記所定温度よりも高温とする。

[0024] 上記第1のプロセスにおいて、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体としては、有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また有害ガス成分を効率よく液化または固化させるべく、上記冷却媒体としては、有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが要求される。さらに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収するためには、上記冷却媒体としては、二酸化炭素が溶けにくい性質であることが要求される。

[0025] これらの要求を満たす冷却媒体の具体例としては、ジメチルエーテル（以下、DMEと称する）があげられる。なお、DME以外の物質についても、上述した上記冷却媒体としての上記の各要求を満たせば、上記冷却媒体として用いることができる。例えば、無機塩類（塩化ナトリウム、塩化カリウム等）、臭素化合物（臭化リチウム、臭化ブロム等）、エーテル類（ジメチルエーテル、メチルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール等）、シリコンオイル類、パラフィン系炭化水素（プロパン、正ブタン等）、オレフィン系炭化水素等、上記の各要求を満たす限り、上記冷却媒体として用いることができる。上記冷却媒体から、液化もしくは固化した有害ガス成分を分離するためには、冷却媒体となる物質と有害ガス成分との沸点の差が大きい方が有利である。このような観点からは、上記冷媒としては、エーテル類、アルコール類が好適である。

[0026] 図2Aに二酸化炭素濃度が10%の模擬ガスをDMEに流通させた場合における、

模擬ガス中の二酸化炭素の濃度変化の測定結果を示している。同図に示すように、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度は、模擬ガスのDMEへの流通開始時は模擬ガスがDMEに溶解込むために一時的に低下するが、その後は時間とともに次第にDMEに流通させる前の濃度(10%)に近づいている。これはDME中の二酸化炭素が飽和状態となると、それ以上DME中に二酸化炭素が溶解にくくなるからであると考えられる。また、DMEが窒素酸化物等の有害ガス成分を吸収しやすいことを確認すべく、本発明者らは、有害ガス成分を含んだ模擬ガス(二酸化窒素:60ppm、二酸化硫黄:80ppm、アンモニア:10ppm)をDME中に流通させた。その結果、模擬ガスのDMEへの流通開始後、1時間ほどで模擬ガス中の有害ガス成分は全て1ppm以下となることが確認された。

[0027] 次に本実施例の排ガスの処理システムの具体的な仕組みについて詳述する。まず前プロセスにおいて、LNG 焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスが熱交換器11に導入される。熱交換器11には、海水ポンプ12によって供給される海水(例えば25℃)、及び、冷凍機40から循環されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55℃)は、熱交換器11を通過することにより、これら海水や冷媒によって室温程度に冷却される。

[0028] 熱交換器11において、室温程度に冷却された排ガスは、次に、凝縮器(コンデンサ)13へと導かれる。凝縮器13に導かれた排ガスは、当該凝縮器13に收容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ凝縮水は、一旦、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15により排水処理装置50へと導かれる。凝縮器13を通過した後の排ガスは、排ガスファン16によって次に脱水塔17へと導かれる。なお、凝縮器13において工業用水と熱交換されることにより、排ガスは室温程度から例えば5℃に冷却される。

[0029] 脱水塔17では、排ガスについて更に脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガスに含まれる水分が脱水されることで、後に排ガスに含まれる二酸化炭素の回収を効率よく行うことができる。

- [0030] 脱水塔17において、排ガスは脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入された排ガス(例えば5℃)は、脱水塔17内に排ガスを冷却するための冷却媒体として満たされているDME(例えば、-90℃)にバブリング方式により流通される。なお、脱水塔17に導入された排ガスは、DMEと熱交換することにより冷却される。このときの冷却温度は、排ガス中の水分や窒素酸化物等の有害ガス成分については液化もしくは固化させるが、二酸化炭素については固化させない温度である。このような温度に排ガスを冷却することで、有害ガス成分については液化または固化されて排ガスから分離され、二酸化炭素については気体のまま排ガス中に残留することになる。
- [0031] ここで脱水塔17における、有害ガス成分の排ガスからの除去機能を確認すべく、二酸化硫黄(SO_2)、一酸化窒素(NO)についての冷却媒体への溶解量を測定した。図2Bにこの測定に用いた装置の構成を示している。同図に示すように、この装置210は、模擬排ガスを生成する混合器211、脱水塔17に見立てた模擬排ガスを冷却するための冷却容器212(例えば、試験管やビーカー)、模擬排ガスを冷却容器212に導入するガス導入管213、冷却容器212の上方に溜まったガスを冷却容器212の外に排出するためのガス排出管214を、同図に示すが如く接続したものである。
- [0032] 冷却容器212には、冷却媒体として、トルエン(0〜5℃、液量100cc)が入っている。ガス導入管の開口部は、トルエンの液面よりも下に位置するようにセットされている。また、模擬排ガスとしては、二酸化炭素(CO_2)、二酸化硫黄(SO_2)、一酸化窒素(NO)、窒素(N_2)を混合器によって混合したものを用いた。図2Cに模擬排ガスの組成を示す。測定は、模擬排ガスを一定速度(1l/h)で冷却媒体に流通させることにより行った。
- [0033] 図2Dに測定結果を示す。同図では測定結果を冷却媒体(トルエン)の温度と、二酸化硫黄(SO_2)、一酸化窒素(NO)の溶解量(ppm)との関係をグラフで示している。グラフに記載されている2つの曲線は、夫々、二酸化硫黄(SO_2)の溶解量(ppm)、及び、一酸化窒素(NO)の溶解量(ppm)を、SRK(Soave-Redlich-Kwong)法による計算によって求めた理論値である。また、同グラフに「○」印でプロットした部分は上記測定により取得された実測値であり、二酸化硫黄(SO_2)についての溶解量の実測

値は48 (ppm)、一酸化窒素 (NO) についての溶解量の実測値は0. 1 (ppm) である。ここでこれらプロット部分の温度に対応する二酸化硫黄 (SO_2) の溶解量の理論値は36 (ppm)、一酸化窒素 (NO) の溶解量の実測値は0. 07 (ppm) であり、いずれの実測値についても理論値とほぼ一致していることがわかる。

[0034] 以上の測定によって、冷却媒体の温度に応じた二酸化硫黄 (SO_2) 及び一酸化窒素 (NO) の溶解量を理論的に求めることができることが確認できた。また脱水塔17において、排ガスから有害ガス成分を効率よく分離できることを検証することができた。

[0035] 脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18から循環的に供給されている。DMEはDME冷却塔18で冷却される。DME冷却塔18には、冷凍／熱交換器44において冷却された冷媒 (液体窒素) が、循環ポンプ19により循環されており、DMEは、前記冷媒との間の熱交換により冷却される。

[0036] 脱水塔17において排ガスを流通させたことにより、液化または固化した水分及び有害ガス成分は、次に固液分離装置22へと導かれる。水分及び有害ガス成分にはDMEが混在している。この状態で水分及び有害ガス成分の固化物及びこれらに混在するDMEはシャーベット状態 (スラリー) である。固液分離装置22では、水分及び有害ガス成分の固化物とDMEとが分離される。固液分離装置22により分離された後のDMEは、当該DMEを再利用するために、次にDME分離塔20へと導かれる。なお、DME分離塔20へと導かれるDME中には、水分及び有害ガス成分が幾分残留している。

[0037] 脱水塔17からDME分離塔20に導かれたDMEは、海水と間接的に熱交換されて昇温される (例えば5℃)。これにより、水分及び有害ガス成分については液体または固体であるが、DMEは気体となり、DMEはDME分離塔20の上方に浮上してくる。このようにしてDMEが分離される。DME分離塔20の上方に浮上してくるDMEは、DME分離塔20の上方から回収されてDME冷却塔18へと導かれて再び脱水塔17へと循環的に導かれる。DMEはこのようにして循環的に再利用されることとなる。このように冷却媒体としてのDMEが循環的に再利用されることで、本実施例の排ガス処理システムは、系全体として冷却媒体が効率よく利用されて運用されることとなる。一方、DME分離塔20内に残留した、液体または固体の水分及び有害ガス成分は、

排水処理装置50へと導かれる。

[0038] 脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガスは、リバーシブル熱交換器23へと導かれる。リバーシブル熱交換器23に導かれた排ガスは、リバーシブル熱交換器23において、後述するサイクロン25から導かれる排ガスとの間での熱交換により冷却された後、ドライアイスサブリメータ24に導かれる。ドライアイスサブリメータ24に導かれた排ガスは、ドライアイスサブリメータ24内に冷凍／熱交換器40を通過して循環されている冷媒(液体窒素)と間接的に熱交換されて冷却される。

[0039] ここでドライアイスサブリメータ24における二酸化炭素(CO_2)の回収率を確認すべく、模擬ガスの温度に対する二酸化炭素(CO_2)の回収率を測定した。この測定において用いたドライアイスサブリメータ24の構成を図2E及び図2Fに示している。なお、図2Eはドライアイスサブリメータ24の側面図であり、一方、図2Fは、図2Eにおける矢印Aで示す方向から見たドライアイスサブリメータ24の側面図である。これらの図に示すように、ドライアイスサブリメータ24は、鉛直に配置される2つの第1の円筒管241(材質は、例えばSUS304)と、これら第1の円筒管241の下方に水平に(すなわち、第1の円筒管241に対して垂直に)配置され、第1の円筒管241の夫々の内部と連通する、第2の円筒管242とを含んで構成されている。第1の円筒管241の内部には、その内部に冷媒(例えば液体窒素)が流通される冷媒流通管244(材質:銅、長さ900mm、20本、外側面の表面積 7.1m^2)が挿入されている。冷媒流通管244の外側面には、二酸化炭素(CO_2)との接触面積を稼ぐべく、図示しないスクリュ状のフィンが形成されている。第1の円筒管241及び第2の円筒管242の端部は、いずれも封止栓246によって封止されている。

[0040] 模擬ガスとしては、二酸化炭素(CO_2)15%、窒素(N_2)85%からなるものを用いた。測定は、模擬ガスを一方の第1の円筒管241の所定位置に設けられた導入口248から670(l/分)の流通速度で導入し、他の第1の円筒管241の所定位置に設けられた排出口249から排出することにより流通させて行った。ドライアイスサブリメータ24の内部空間247に導入された模擬ガスは、冷媒流通管244の外側面に接触することにより、二酸化炭素(CO_2)は固化するが、窒素(N_2)は固化しない温度まで冷却される。これにより模擬ガス中の二酸化炭素はドライアイスとなって第2の円筒管242内

に堆積する。また模擬ガス中の窒素成分は排出口249から排出される。

[0041] 図2Gに測定結果を示す。同図では、二酸化炭素(CO_2)濃度が15%の模擬ガスを用いた場合における排出口249から排出される模擬ガスの温度と、二酸化炭素(CO_2)の回収率との関係をグラフで示している。この測定結果に示すように、ドライアイスサブリメータ24によって二酸化炭素(CO_2)を効率よく回収できることが確認できた。

[0042] ドライアイスサブリメータ24において生成されたドライアイスは、次に、サイクロン25へと導かれる。サイクロン25では、ドライアイスと排ガスとが分離される。このうちの排ガスは、上述したようにリバーシブル熱交換器23に導かれて冷媒として機能する。このようにドライアイスサブリメータ24で冷却された排ガスをリバーシブル熱交換器23において冷媒として機能させることで、本実施例の排ガス処理システムでは、冷却のために必要となる系全体としてのエネルギー消費量が抑えられ、効率的な処理が実現されることとなる。なお、リバーシブル熱交換器23において冷媒として利用された排ガスは、熱交換器11へと導かれる。そして、排ガスは、熱交換器11において再び冷媒として利用された後、煙突51から系外へと排出される。なお、排ガスの大気への放出については、系内での排ガスの蓄積を緩和するために一部を系外に逃がすものである。従って、大気放出される排ガス中の二酸化炭素の濃度は非常に低いものとなる。

[0043] サイクロン25にて分離されたドライアイスは、次にドライアイス溶融機26へと導かれる。ドライアイス溶融機26では、ドライアイスは加圧により液化される。このようにドライアイスを液化するのは、二酸化炭素の貯留性や運搬性を良くし、かつ、取り扱いやすくするためである。なお、大量に生成されるドライアイスを効率よく液化するために、ドライアイス溶融機26としては、例えば、特開2000-317302号公報等の開示されるスクルー型押出機構によるもの等が用いられる。液化された二酸化炭素は、液化炭酸貯槽27に貯留されて液化炭酸として多目的に利用される。

[0044] なお、図1に示したドライアイスサブリメータ24、サイクロン25、及びドライアイス溶融機26からなる構成については、図2Eに示した構成からなるドライアイスサブリメータ24の構成を採用することもできる。またこの場合において、第1の円筒管241は必ずしも2つに限られず、3つ以上とすることができる。

- [0045] ところで、上述した冷凍／熱交換器44では、LNG60の気化熱を利用して、熱交換器11に循環されるエチレングリコールや、DME冷却塔18、ドライアイスサブリメータ24などに循環される窒素ガス等の冷却媒体を冷却する。例えば、LNGをガス燃料として用いている発電所において、LNGは -150°C ～ -165°C の液体の状態で輸送されてLNGタンク等に貯留される。ここでLNGをガス燃料として使用する際には、大気や海水から気化熱を得て昇温させて気化するが、冷凍／熱交換器44は、この際の気化熱を利用してエチレングリコールや窒素ガス等の冷媒を冷却している。つまり、排ガスもしくは冷却媒体は、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して冷却されている。なお、LNGの気化熱を利用して排ガスに含まれる二酸化炭素を固化・分離する技術については、例えば、特開平8-12314号公報等に記載されている。
- [0046] 以上に説明したように、本実施例の排ガス処理システムにあつては、LNG焚きボイラ等から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また、このように水分や有害ガス成分を効率よく除去しつつ、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収することができる。
- [0047] なお、以上の説明において、排ガスからの除去対象となる有害ガスとしては、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物(NO_x)、フッ化水素などのハロゲン化合物等があり、二酸化炭素の固化温度及び有害ガス成分の液化又は固化温度を適切に設定し、上記の冷却媒体として適切なものを選択することにより、これらの有害ガス成分を効率よく除去することができる。
- [0048] すなわち、これら以外の種類の有害ガスを含む排ガスを冷却媒体に流通させて第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる有害ガスを液化または固化させて排ガスから分離し、排ガスを前記第1の温度よりも低い第2の温度に冷却することにより、前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する構成からなる排ガスの処理システムを実現することができる。
- [0049] 以上の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明はその趣旨を逸脱することなく変更、改良され得ると共に本発明

にはその等価物が含まれることは勿論である。

請求の範囲

- [1] LNG 焚きボイラから排出される排ガスを脱水塔に収容された冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが水分及び窒素酸化物を固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる水分及び窒素酸化物を固化させて前記排ガスから分離するプロセスと、
- 固化した前記水分及び前記窒素酸化物を固液分離装置に導入することにより前記水分もしくは前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離するプロセスと、
- 前記冷却媒体を冷却塔に収容することにより冷却した後、再び前記脱水塔に収容することにより前記冷却媒体を循環させるプロセスと、
- を含むこと
- を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法。
- [2] 請求項1に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、
- 前記冷却媒体を分離した後の前記水分及び前記窒素酸化物を分離塔に導入し、前記水分及び前記窒素酸化物を昇温することにより前記水分及び前記窒素酸化物を液化させるプロセスを含むこと
- を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法。
- [3] 請求項2に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、
- 前記分離塔で回収される前記冷却媒体を前記冷却塔に導入するプロセスを含むこと
- と
- を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法。
- [4] 請求項1〜3のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、
- 前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと
- を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法。
- [5] 請求項1〜4のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法において、
- LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により、前記冷却媒体の冷却を

行うプロセスを含むこと

を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去する方法。

- [6] LNG 焚きボイラから排出される排ガスを脱水塔に收容された冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが水分及び窒素酸化物を固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる水分及び窒素酸化物を固化させて前記排ガスから分離する装置と、

固化した前記水分及び前記窒素酸化物を固液分離装置に導入することにより前記水分もしくは前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する装置と、

前記冷却媒体を冷却塔に收容することにより冷却した後、再び前記脱水塔に收容することにより前記冷却媒体を循環させる装置と、

を含むこと

を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステム。

- [7] 請求項6に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、前記冷却媒体を分離した後の前記水分及び前記窒素酸化物を分離塔に導入して昇温することにより前記水分及び前記窒素酸化物を液化させる装置を含むこと

を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステム。

- [8] 請求項7に記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、前記分離塔において回収される前記冷却媒体を前記冷却塔に導入する装置を含むこと

を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステム。

- [9] 請求項6～8のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、

前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと

を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステム。

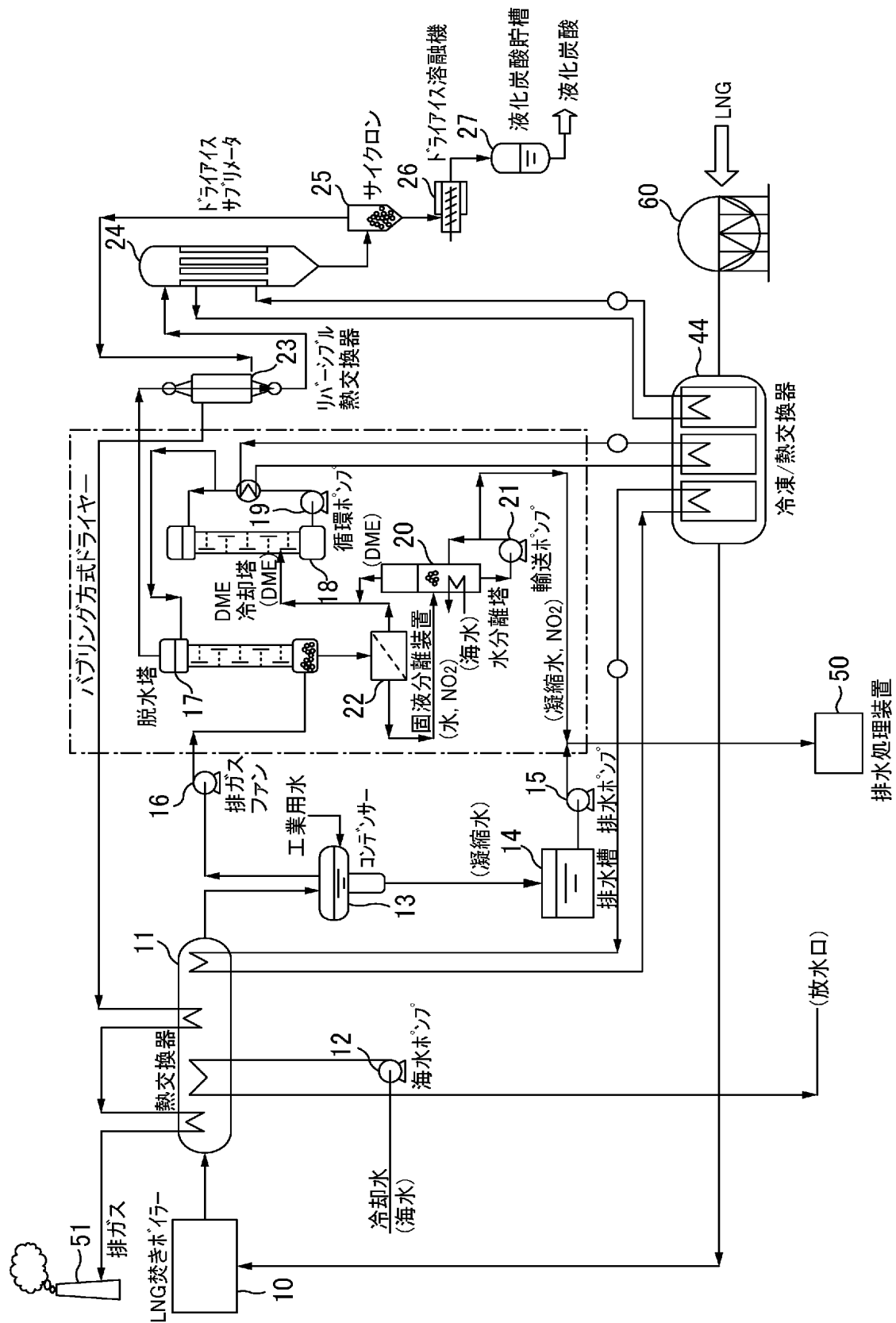
- [10] 請求項6～9のいずれかに記載の排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステムにおいて、

LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により前記冷却媒体の冷却を行

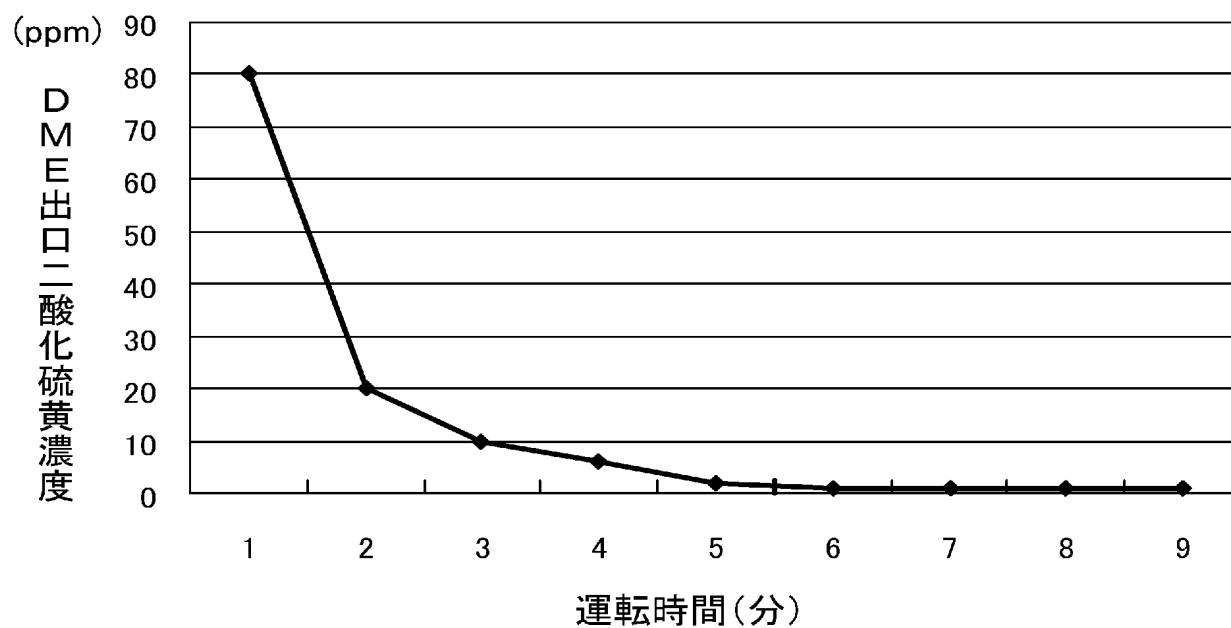
う装置を含むこと

を特徴とする排ガスから水分及び有害ガス成分を除去するシステム。

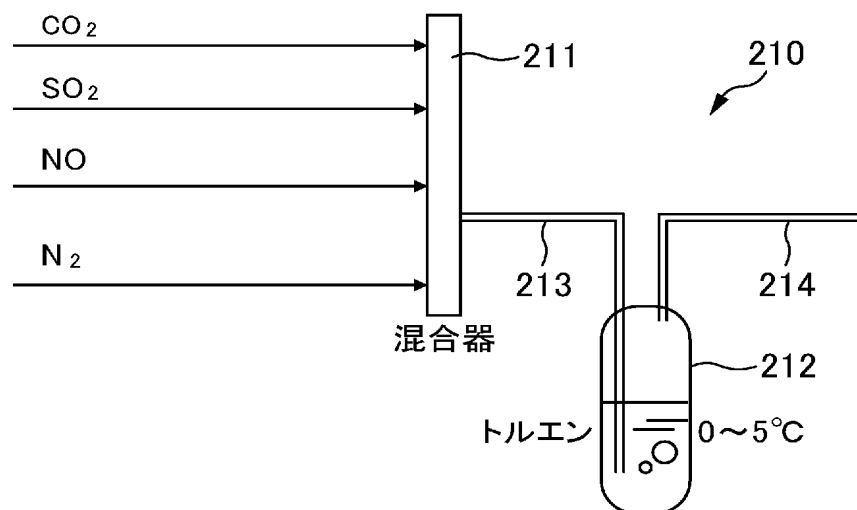
[図1]



[図2A]



[図2B]

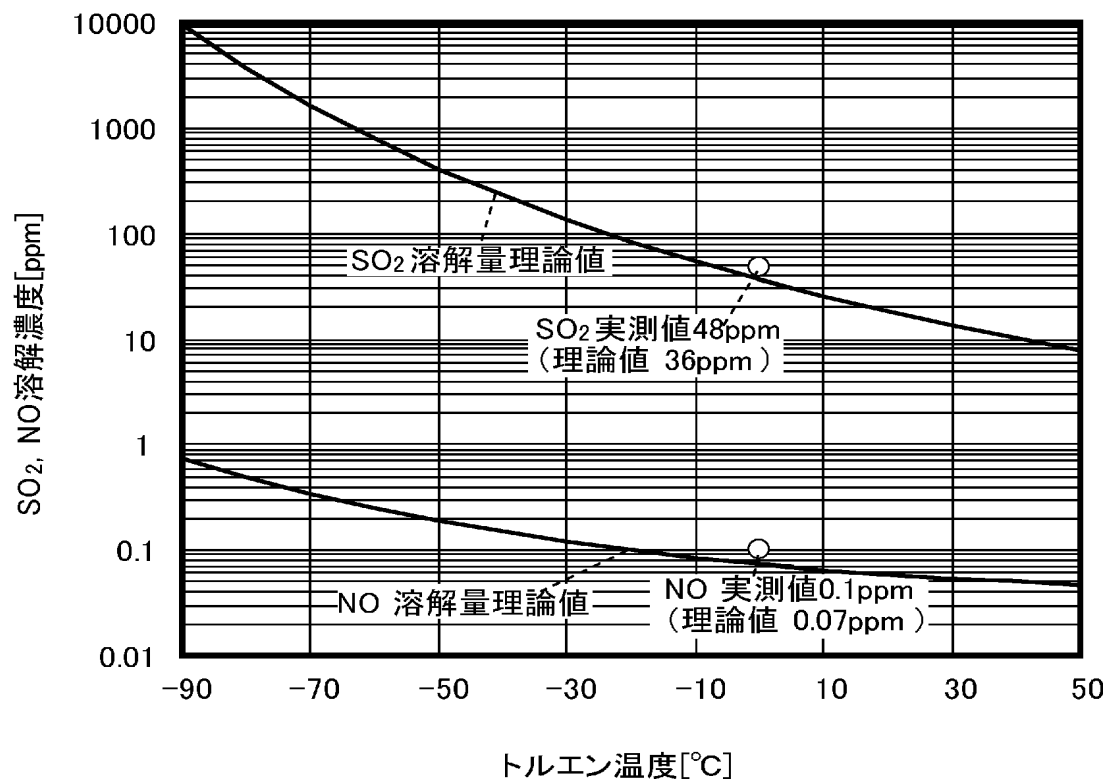


[図2C]

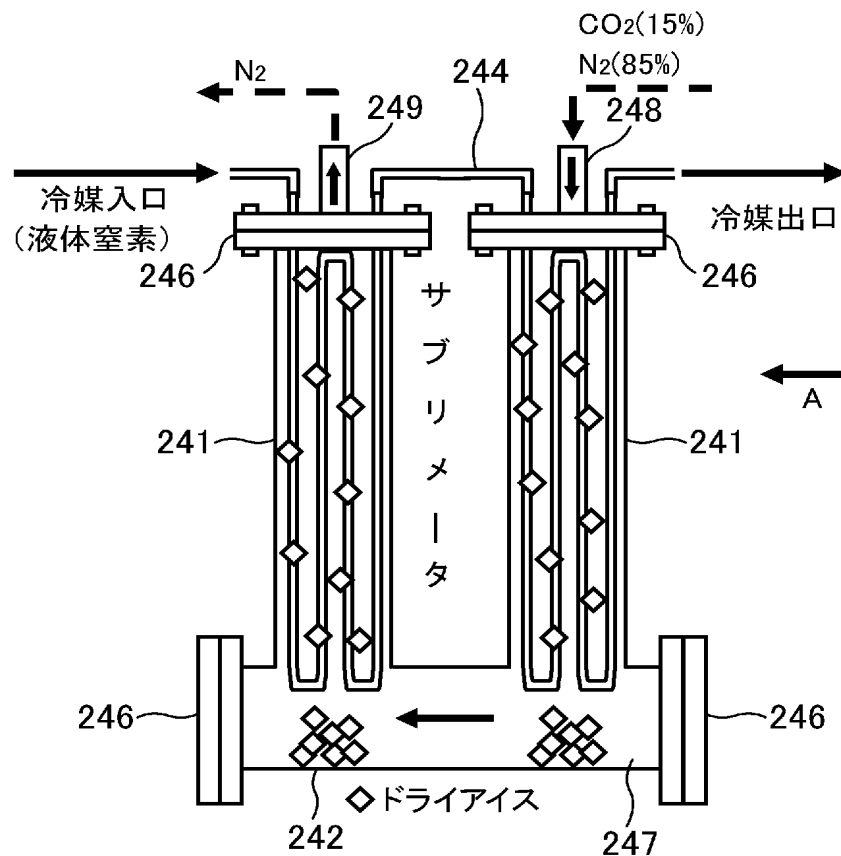
・模擬排ガスの組成

組成		濃度
N ₂	vol %	98
CO ₂	vol %	2
NO	vol ppm	60
SO ₂	vol ppm	60

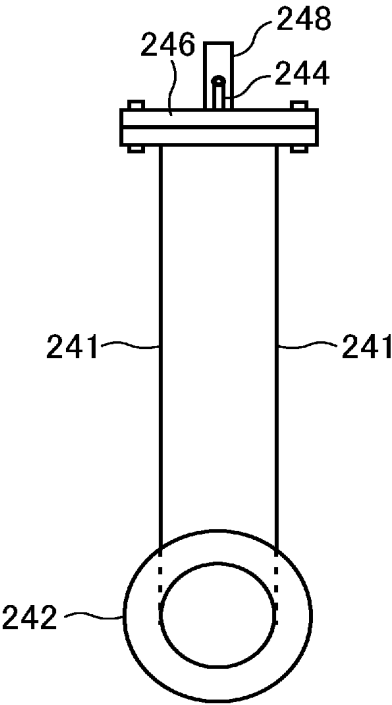
[図2D]



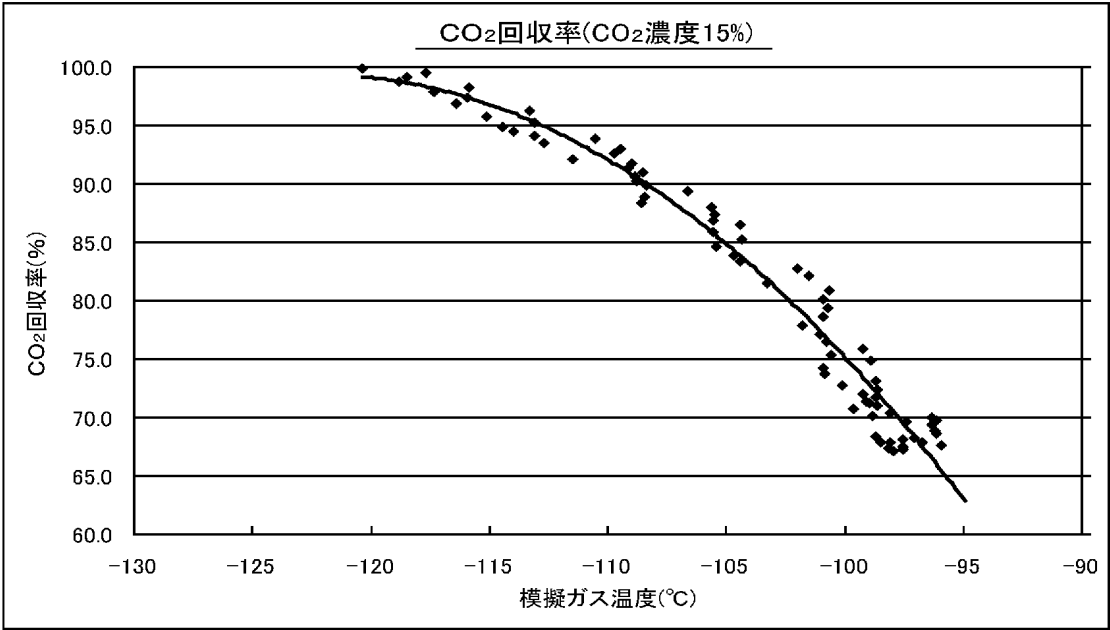
[図2E]



[図2F]



[図2G]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B01D53/56, 53/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01D53/26, 53/34-85, 5/00, 7/00, 8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-24454 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Par. Nos. [0016] to [0027]; Claims (Family: none)	1, 5, 6, 10 2-4, 7-9
Y A	JP 1-115432 A (Toichi YAMAMOTO), 08 May, 1989 (08.05.89), Page 3, lower left column, lines 10 to 19 (Family: none)	1, 5, 6, 10 2-4, 7-9
Y A	JP 60-172334 A (Mutsumi YAMANO), 05 September, 1985 (05.09.85), Claims (Family: none)	1, 5, 6, 10 2-4, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2005 (23.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-10552 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 16 January, 1996 (16.01.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 10-47598 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 February, 1998 (20.02.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/56, 53/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/26, 53/34-85, 5/00, 7/00, 8/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2005
日本国登録実用新案公報	1994-2005
日本国実用新案登録公報	1996-2005

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 2000-24454 A (中国電力株式会社, 三菱重工業株式会社) 2000.01.25, 段落0016-0027, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 10 2-4, 7-9
Y A	J P 1-115432 A (山本十一) 1989.05.08, 第3頁左下欄10-19行 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 10 2-4, 7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.03.2005

国際調査報告の発送日

12.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本間 友孝

4 Q 3128

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 60-172334 A (山野陸三) 1985. 09. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 10 2-4, 7-9
A	JP 8-10552 A (中国電力株式会社) 1996. 01. 16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-47598 A (三菱重工業株式会社) 1998. 02. 20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10